



Nanoporous Metal/Polymer Based Composites for Energy Storage

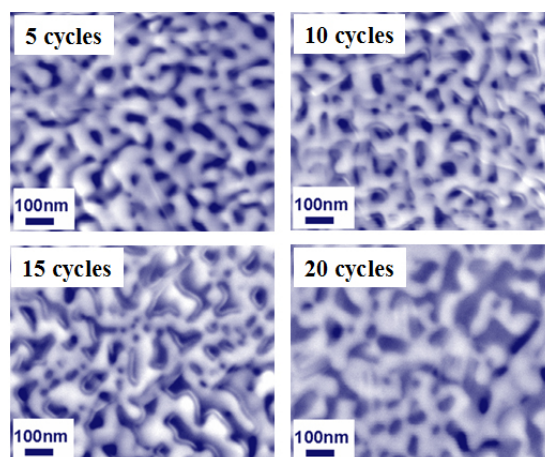
著者	Hou Ying
号	58
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第004875号
URL	http://hdl.handle.net/10097/58906

氏 名	ホウ イン
授 与 学 位	Hou Ying 博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成25年9月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 知能デバイス材料学 専攻
学 位 論 文 題 目	蓄電デバイスのためのナノポーラス金属-高分子複合材料
指 導 教 員	東北大学教授 陳 明偉
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 陳 明偉 東北大学教授 田中 俊一郎 東北大学教授 折茂 慎一 (金属材料研究所)

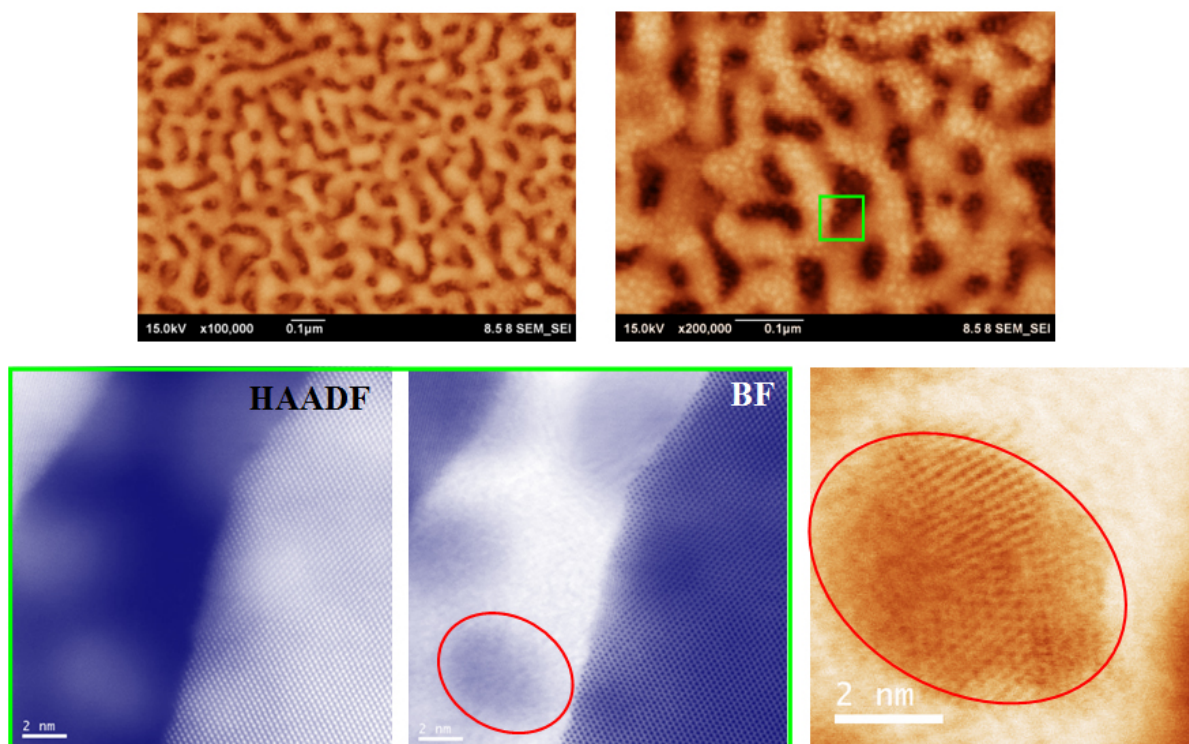
論 文 内 容 要 旨

Along with the highly required of green energy resources for environment-friendly applications, supercapacitors have attracted much attentions as it bridges the gap between batteries and conventional capacitors in the energy and power density field. Among various electrode active materials, Polypyrrole (PPy) is one of the most promising pseudo-capacitive materials for high energy storage in electrochemical supercapacitors owing to its high specific capacitance, environmental friendliness and low costs. However, the relatively low conductivity and poor electrochemical stability have been the paramount obstacle that hinders their practical applications.

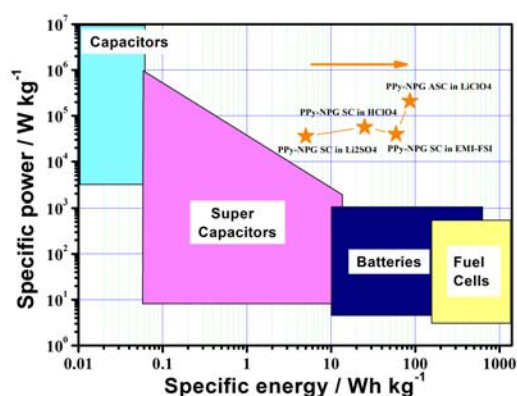
Nanoporous gold (NPG) with its unique three-dimensional structure can provide high conductivity and large specific surface area as the substrate of PPy polymerization. In this study, we systematically investigated the performances of PPy-NPG based supercapacitors in different electrolytes. By using



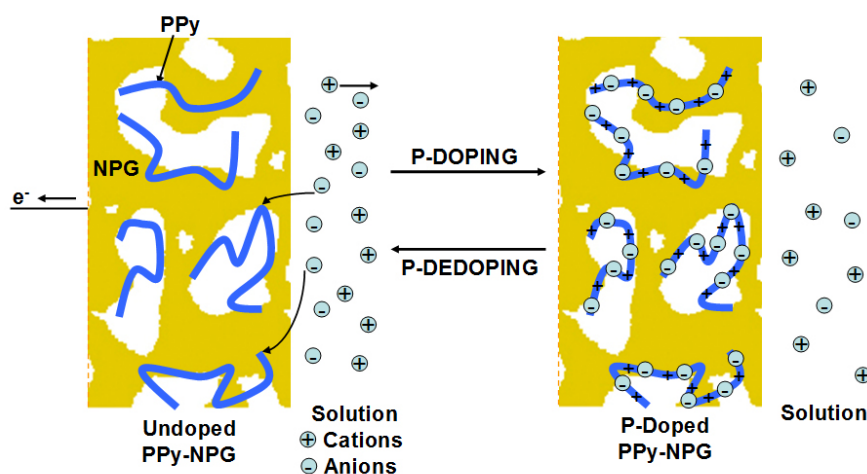
PPy-NPG as ideal electrode material for supercapacitors, three different PPy-based supercapacitors were fabricated and their electrochemical performances were investigated. It was found that the PPy-NPG hybrid



electrode can reach high capacitance in acid aqueous solution. In addition, it can reach wide potential window in ionic liquid which is benefit for high energy and power density. In order to reach wide potential window in environmentally aqueous solution, we fabricate PPy-NPG//MnO₂-NPG based asymmetric supercapacitor. The high-performance can be attributed to the combination of excellent electric conductivity of nanoporous gold substrate and high capacitance of metal oxide and conducting polymer shell. For practical applications, the thick active material with remain high electrochemical performance is required. Therefore, the thick PPy-NPG with high specific capacitance was produced by non-equilibrium Au doping. The electronic conductivity of PPy was obviously improved by non-equilibrium Au doping. The synthetic thick Au@PPy-NPG film electrode possesses ultrahigh specific capacitance and excellent cycling stability.



To find out the reason of poor stability of PPy, we systematically investigated the structure changes of PPy molecules during charge and discharge process by *ex-situ* and *in-situ* NPG enhanced Raman scattering analysis. It was found that the lessened oxidation state of PPy is the main reason of the low cycling stability of PPy-based supercapacitor. *In-situ* Raman characterization reveals that the C=C bonds in PPy is suspicious to the applied potentials and easily deform during electrochemical cycling, resulting in partly



irreversible oxidation state of PPy. The result reveals the molecular-scale structure changes of PPy during electrochemical cycling and has important implications in understanding the molecular origins of the low cycling stability of PPy based supercapacitors for developing high-performance PPy electrodes by improving the reversibility of PPy.

論文審査結果の要旨

Hou Ying 氏は「蓄電デバイスのためのナノポーラス金属－高分子複合材料 (Nanoporous Metal/Polymer Based Composites for Energy Storage)」の題目で博士論文発表を行った。論文の構成は以下の通りである。

- 第1章 緒言 (エネルギー蓄電デバイス、スーパーキャパシタ、伝導性ポリマー、ナノポーラス金、等)
- 第2章 実験方法 (試料作製、構造評価、電気化学測定、ラマン分光法、等)
- 第3章 スーパーキャパシタのためのポリピロール (PPy) /ナノポーラス金 (NPG) ハイブリッド電極
- 第4章 PPy/NPG を基にした非対称型スーパーキャパシタ
- 第5章 金粒子をドーブした PPy/NPG 電極
- 第6章 安定性に乏しい原因について (ラマン分光法による ex-situ および in-situ 観察)
- 第7章 結言

また、本論文で得られた主な結果は以下の通りである。

本研究では、3 次元的に一繋りの NPG (ナノポーラス金) と導電性ポリマー (ポリピロール、PPy) の複合材料を電極材として用いた、新しいタイプの高性能スーパーキャパシタを創製し、従来よりはるかにエネルギー密度の高いキャパシタ性能の実現に成功した。本博士論文では、3 種類の PPy/NPG ベースのスーパーキャパシタを創製し、異なる電解液中でのそれらの電気化学的性質を調べた。また安定性低下の原因についての考察を行った。

第3章では、PPy/NPG ハイブリッド膜を作製し、それを基に作ったスーパーキャパシタの電気化学的特性を水溶液および非水溶液中において系統的に調べた。水溶液中ではエネルギーおよび電力密度は低かった。一方、非水溶液 (イオン液体) 中においては、PPy/NPG 基スーパーキャパシタは高いポテンシャルウィンドウと電力密度の増加を示した。

第4章では、PPy/NPG と MnO_2/NPG を組み合わせた非対称型スーパーキャパシタを作製した。水溶液中では、ポテンシャルウィンドウが明らかに広がったが、その理由は異なるワーキングポテンシャルを持つ2つの電極を組み合わせたためである。水溶液中での広いポテンシャルウィンドウと低い内部抵抗により、エネルギーおよび電力密度が増加した。

第5章では、金ドーブによって高比容量を示す厚膜 PPy/NPG を作製した。PPy の電気伝導性は金のドーブによって著しく改良された。この厚膜 Au@PPy/NPG は非常に高い比容量と非常に良いサイクル安定性を示した。

第6章では、サイクル前後における PPy に関してラマン分光法による ex-situ および in-situ 観察を行った。PPy の酸化状態が PPy 基スーパーキャパシタの安定性の低下と関係しており、ラマン観察によると、 $\text{C}=\text{C}$ 結合が加電圧下では容易に変化するため、部分的に非可逆な還元した PPy が形成されることがわかった。PPy の安定性を改良するためには、PPy の酸化状態・還元状態の間の可逆性を改良する必要があることが示された。

このように、本論文は高いレベルの研究を行っており、内容は極めて独創的なものであると言える。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。